

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.05.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.11.02 Bulletin 02/45.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : DE LA POTERIE VALERIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE FILMOGENE.

⑤⑦ L'invention concerne une composition comprenant,
dans un milieu physiologiquement acceptable, un premier
polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur
ou égal à 30 °C, et un deuxième polymère filmogène apte à
former un film hydrophobe à température ambiante.

La composition permet d'obtenir un film résistant à l'eau
froide et démaquillable à l'eau chaude.

Application pour le maquillage et le soin des matières
kératiniques.

FR 2 824 267 - A1



- La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant un polymère semi-cristallin et un polymère apte à former un film hydrophobe, utilisable comme composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques comme la peau, les cils, les sourcils, les cheveux et les ongles, notamment d'êtres humains
- 5 L'invention a aussi pour objet un procédé de maquillage ou de soin cosmétique des matières kératiniques.

- La composition peut se présenter sous la forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de produit pour les ongles, de composition de protection solaire, de coloration de la peau, de produit de soin de la peau. Plus spécialement, l'invention porte sur un mascara.
- 10

- Il est connu du document WO-A-95/15741 des compositions de mascaras sous forme d'émulsion cire-dans-eau comprenant des tensio-actifs. Toutefois, le film de maquillage obtenu avec ces compositions ne présente pas une bonne résistance à l'eau et le film au contact de l'eau, pendant la baignade ou la douche par exemple, se désagrège en partie en s'effritant ou bien encore en s'étalant autour de l'œil. L'effritement du film engendre une perte sensible de l'intensité de la couleur du maquillage, obligeant ainsi la consommatrice à renouveler l'application du mascara. L'étalement du film forme, quant à lui, une auréole autour de la zone maquillée très inesthétique. Les larmes et la transpiration provoquent également ces mêmes inconvénients.
- 15
20

- Pour favoriser la tenue à l'eau du maquillage, il est connu du document US-A-4423031 d'utiliser des polymères acryliques en dispersion aqueuse. Néanmoins, le mascara est difficile à démaquiller et nécessite l'emploi de démaquillants spécifiques à base d'huiles ou de solvants organiques. Or ces démaquillants peuvent être irritants pour l'œil, notamment provoquer des picotements ou laisser un voile sur l'œil, ou bien encore peuvent laisser sur la peau autour de l'œil (paupières) un film résiduel gras inconfortable.
- 25
30

- Pour éviter l'emploi de ces démaquillants spécifiques, il est possible d'employer de l'eau et du savon comme le décrit le document WO-A-96/33690 en proposant un mascara comprenant un polymère insoluble dans l'eau et un polymère filmogène hydrosoluble. Toutefois, l'emploi de savon peut provoquer un inconfort oculaire dû à des picotements ou au dépôt d'un voile sur l'œil. Le savon solubilise aussi le film de maquillage qui s'étale alors autour de l'œil et forme des auréoles inesthétiques et tache la peau.
- 35

- L'emploi d'eau chaude, c'est-à-dire d'eau ayant une température supérieure ou égale à 35 °C (température mesurée à la pression atmosphérique), et notamment allant environ de 35 °C à 50 °C, permet d'éviter les inconvénients des démaquil-
- 40

lants connus jusqu'à présents mais les compositions de mascara résistante à l'eau froide décrites précédemment ne sont pas éliminables à l'eau chaude.

- 5 Le but de la présente invention est donc de proposer une composition cosmétique démaquillable à l'eau chaude tout en présentant une bonne tenue à l'eau froide.

10 Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe et un polymère semi-cristallin particulier. Après application de la composition sur les matières kératiniques, notamment sur les cils, le maquillage obtenu est bien résistant à l'eau froide, c'est-à-dire à une eau ayant une température inférieure ou égale à 30 °C, lors de baignade par exemple, et/ou aux larmes et/ou à la transpiration. Le maquillage s'élimine facilement avec de l'eau chaude, notamment par frottements avec un coton ou une gaze : le maquillage se décolle facilement des cils et est retiré des cils sans se fragmenter (en forme de gaine) ou sous forme de fragments ou de morceaux. Le maquillage ainsi éliminé ne s'étale pas sur la peau ce qui évite la formation d'auréoles autour de l'œil ; la peau n'est pas tachée lors du démaquillage et reste propre. Le maquillage s'élimine très simplement avec de l'eau chaude et en particulier avec de l'eau chaude ne contenant pas d'agent détergent tel que les savons. Pour le démaquillage, l'eau chaude utilisée peut être de l'eau de robinet, de l'eau déminéralisée ou bien encore de l'eau minérale portées à une température supérieure ou égale à 35 °C, et notamment allant environ de 35 °C à 50 °C.

- 25 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et au moins un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.

30 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.

- 35 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

40 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et au moins un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante, dans une composition cosmétique de maquillage ou de soin des matiè-

res kératiniques, pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.

5 L'invention a aussi pour objet un procédé cosmétique de démaquillage des matières kératiniques maquillées avec une composition telle que définie précédemment, comprenant au moins une étape de rinçage avec de l'eau chaude portée à une température supérieure ou égale à 35 °C des dites matières kératiniques maquillées.

10 Par physiologiquement acceptable, il faut comprendre un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme un milieu cosmétique.

Avantageusement, la composition selon l'invention contient peu, voire est exempte, d'agent émulsionnant (tensio-actif), notamment en une teneur inférieure
15 à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition. La composition présente ainsi une bonne tenue à l'eau froide.

On entend par émulsionnant tout composé amphiphile choisi parmi les composés amphiphiles non-ioniques ayant un HLB (hydrophile-lipophile balance) supérieur ou égale à 10 et les composés amphiphiles ioniques dont la partie hydrophile
20 comprend un contre-ion ayant une masse molaire supérieure ou égale à 50 g/mole.

Le démaquillage à l'eau chaude est obtenu en utilisant un polymère semi-cristallin présentant une transition thermique correspondant à sa température de fusion.
25 Au dessus de sa température de fusion, le polymère semi-cristallin après son changement d'état rend le film plus sensible à l'eau : le film de maquillage est fragilisé lors du contact avec l'eau chaude et en le frottant, par exemple avec les doigts ou bien avec un tissu ou un coton, le film se désagrège facilement ou se décolle de son support.

30 Le polymère semi-cristallin peut être présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 25 % en poids, et mieux de 1 % à 20 % en poids, voire de 3 % à 15 % en poids.

35 Par "polymère semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable, chaîne pendante ou séquence dans le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Par "polymères", on entend au sens de l'invention des composés comportant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs
40 de répétition et plus spécialement au moins 10 motifs répétitifs. Lorsque la partie cristallisable est une séquence du squelette polymérique, cette séquence cristalli-

sable est de nature chimique différente de celle des séquences amorphes. Le polymère semi-cristallin est en fait un polymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc.

- 5 Le polymère semi-cristallin selon l'invention a une température de fusion supérieure ou égale à 30 °C (notamment allant de 30 °C à 80 °C), de préférence allant de 30 °C à 60 °C. Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.
- 10 Cette température de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

De façon avantageuse le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000.

- 15 De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre \bar{M}_n allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, et encore mieux de 4 000 à 99 000.

- 20 Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un
- 25 groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère.

- 30 De préférence, les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères
- 35 à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

- Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :
- 40 - les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897.
- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,
 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s) tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,
- et leurs mélanges. Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

10 *A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables*

On peut citer en particulier ceux définis dans le document US-A-5156911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

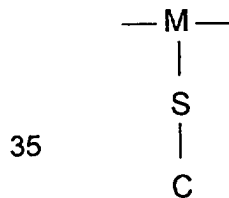
- 15 . Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées précédemment.

Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.
- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

25

- a) D'une façon générale les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins. Ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable.

40

Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(\text{CH}_2)_n$ ou $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier

allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

5 Lorsque les chaînes cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle en C₁₄-C₂₄.
10 Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle
15 en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle)
20 avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

25 Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent,
30 en plus, de 0 à 50 % de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :
. Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate
35 d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un N,N-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le N,N-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur
40 d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

- 5 Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention exprès.

- 10 β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

- 15 De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

20

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable
Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- 25 - On peut utiliser les polymères séquencés définis dans le brevet US-A-5 156 911 ;
- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :
30 . cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,
35 . avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,
40 . et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C₂-C₁₆ et mieux en C₂-C₁₂ et encore mieux en C₄-C₁₂ tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

- Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température am-

biante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ;
 5 on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

- . Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.
- 10 . Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence
 15 amorphe distinctes, on peut citer :

- α) les copolymères séquencés poly(-caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly(-caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 3727-3734 (1999).
- 20 β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).
- 25 γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 1053-1068
- 30 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général "Crystallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

35

Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi
 40 s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces

interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

- 5 De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

Avantageusement, le polymère semi-cristallin présent dans la composition selon l'invention n'est pas une polycaprolactone.

10

A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont

15

Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment :

ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9, 13 du brevet US-A-5 156 911 à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et

20

d'alkyl(méth)acrylate en C₅ à C₁₆ et plus particulièrement de la copolymérisation :
 . d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport pondéral 1/16/3,

. d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport pondéral 1/19,

. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport pondéral

25

2,5/76,5/20,

. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport pondéral 5/85/10,

. d'acide acrylique et de octadécylméthacrylate dans un rapport pondéral 2,5/97,5 ,

30

. d'hexadécylacrylate, de monométhyl éther de méthacrylate polyéthylèneglycol à 8 motifs d'éthylèneglycol, et d'acide acrylique dans un rapport pondéral 8,5/1/0,5.

On peut aussi utiliser le structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de point de fusion 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

35

On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins de bas point de fusion obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 1 et 2, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

40

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans les documents US-A-5519063 et EP-A-550745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

De préférence, les polymères semi-cristallins à bas point de fusion et/ou ceux à haut point de fusion ne comportent pas de groupement carboxylique.

Selon l'invention, la composition comprend également un polymère filmogène apte à former un film hydrophobe, appelé aussi deuxième polymère filmogène.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène apte à former un film à température ambiante" un polymère apte à former, à 25 °C, à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Par "polymère filmogène apte à former un film hydrophobe", on entend un polymère dont le film a une solubilité dans l'eau à 25 °C inférieure à 1 % en poids.

Le deuxième polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères synthétiques, notamment les polymères radicalaires ou les polycondensats, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaires peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{30} , qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence en C_1-C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le (méth)acrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C_1-C_{20} . Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide, le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation d'au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques, les oléfines (y compris les oléfines fluorées), les éthers vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Parmi les oléfines, on peut citer l'éthylène, le propylène, le butène, l'isobutène, l'octène, l'octadécène, les polyoléfines fluorées comme le tétrafluoroéthylène, le fluorure de vinylidène, l'hexafluoropropène, le chlorotrifluoroéthylène.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

5

On peut ainsi citer, parmi les polycondensats utilisables comme polymère filmogène, les polyuréthannes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthannes-acryliques, les polyuréthannes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polyurées, les polyurée/polyuréthannes, et leurs mélanges.

10

Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère polyuréthane, polyurée/uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange :

15

- au moins une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,
- au moins une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
- au moins une séquence comportant des groupes fluorés.

20

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters, les résines résultant de la condensation de formaldéhyde avec une arylsulfonamide, les résines aryl-sulfonamide époxy.

25

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

30

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide diglycolique, l'acide thioldipropionique, l'acide 2,5-naphtalenedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalenedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

35

40

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol.

Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

5 Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

10 Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

15 Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophtalique, 20 l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser dans les compositions objet de l'invention des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide 25 isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ par la société Eastman Chemical Products.

30 Le polymère hydrophobe synthétique peut également être un polymère siliconé, par exemple de type polyorganopolysiloxane.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, 35 l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, et leurs mélanges.

On peut également utiliser comme polymère filmogène les polymères siliconés filmogènes.

40 Selon une première variante de réalisation de l'invention, le deuxième polymère peut être présent sous forme de particules solides dispersées dans un milieu aqueux. Par polymère sous forme de particules en dispersion aqueuse, connu gé-

néralement sous le nom de latex ou pseudolatex, on entend une phase contenant de l'eau et éventuellement un composé soluble dans l'eau, dans laquelle est dispersé directement le polymère sous forme de particules.

- 5 La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut aller de 10 nm à 500 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

10 Le milieu aqueux peut être constitué essentiellement d'eau ou bien encore comprendre également un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄. Il représente, en pratique, de 5 % à 94,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

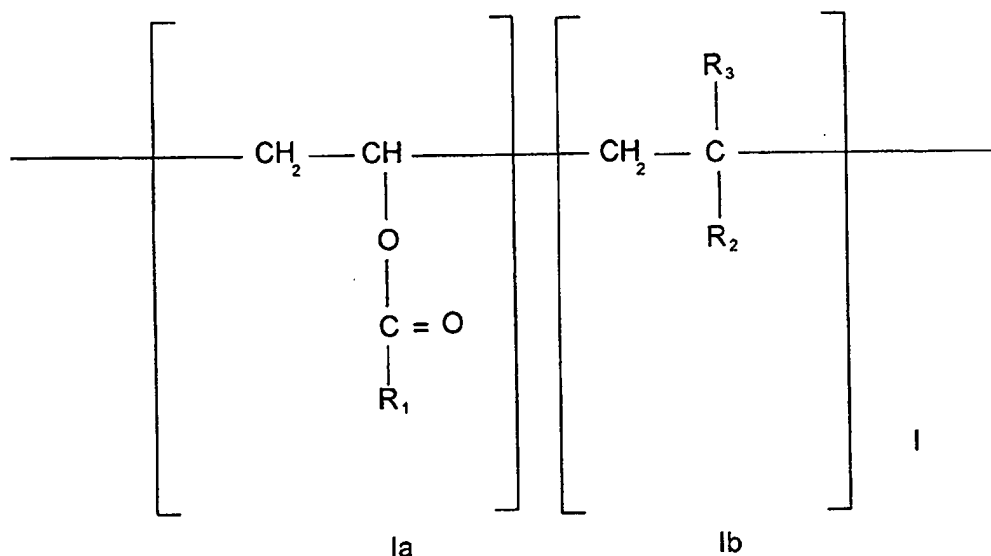
- 15 Comme polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser les polymères acryliques vendus sous les dénominations NEOCRYL XK-90[®], NEOCRYL A-1070[®], NEOCRYL A-1090[®], NEOCRYL BT-62[®], NEOCRYL A-1079[®], NEOCRYL A-523[®] par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432[®] par la société DOW CHEMICAL, ou bien encore les polyuréthanes tels que les polyester-polyuréthanes vendus sous les dénominations "AVALURE UR-405[®]",
20 "AVALURE UR-410[®]", "AVALURE UR-425[®]", "SANCURE 2060[®]" par la société GOODRICH, les polyéther-polyuréthanes vendus sous les dénominations "SANCURE 878[®]", "AVALURE UR-450[®]" par la société GOODRICH, "NEOREZ R 970[®]" par la société ICI, les polyuréthanes-acrylique vendus sous la dénomina-
25 tion NEOREZ R-989[®] par la société AVECIA-NEORESINS.

Il est également possible d'utiliser des polymères dits alcali-solubles en veillant à ce que le pH de la composition soit ajusté pour maintenir ces polymères à l'état de particules en dispersion aqueuse.

- 30 La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules du polymère filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et
35 notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

Selon une deuxième variante de réalisation de l'invention, le deuxième polymère filmogène, appelé encore polymère liposoluble, peut être présent sous forme solubilisé dans une phase grasse liquide.

- 40 A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les polymères correspondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R_1 représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone ;
 - R_2 représente un radical pris dans le groupe constitué par :
 - a) $-O-CO-R_4$, R_4 ayant la même signification que R_1 mais est différent de R_1 dans un même copolymère,
 - b) $-CH_2-R_5$, R_5 représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 5 à 25 atomes de carbone,
 - c) $-O-R_6$, R_6 représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, ayant de 2 à 18 atomes de carbone, et
 - d) $-CH_2-O-CO-R_7$, R_7 représentant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 19 atomes de carbone,
 - R_3 représente un atome d'hydrogène quand R_2 représente les radicaux a), b) ou c) ou R_3 représente un radical méthyle quand R_2 représente le radical d), ledit copolymère devant être constitué d'au moins 15 % en poids d'au moins un monomère dérivé d'un motif (Ia) ou d'un motif (Ib) dans lesquels les chaînes hydrocarbonées, saturées ou ramifiées, ont au moins 7 atomes de carbone.
- Les copolymères de formule (I) résultent de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique (correspondant au motif Ia) et d'au moins un autre monomère (correspondant au motif Ib) qui peut être une α -oléfine, un alkylvinyléther ou un ester allylique ou méthalylique.
- Lorsque dans le motif (Ib) R_2 est choisi parmi les radicaux $-CH_2-R_5$, $-O-R_6$ ou

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_7$ tels que définis précédemment, le copolymère de formule (I) peut être constitué de 50 à 95 % en moles d'au moins un motif (Ia) et de 5 à 50 % en moles d'au moins un motif (Ib).

- 5 Les copolymères de formule (I) peuvent également résulter de la copolymérisation d'au moins un ester vinylique et d'au moins un autre ester vinylique différent du premier. Dans ce cas, ces copolymères peuvent être constitués de 10 à 90 % en moles d'au moins un motif (Ia) et de 10 à 90% en moles d'au moins un motif (Ib) dans lequel R_2 représente le radical $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_4$.

10

Parmi les esters vinyliques conduisant au motif de formule (Ia), ou au motif de formule (Ib) dans lequel $\text{R}_2 = -\text{O}-\text{CO}-\text{R}_4$, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butanoate de vinyle, l'octanoate de vinyle, le décanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle, et le diméthylpropionate de vinyle.

15

Parmi les α -oléfines conduisant au motif de formule (Ib) dans lequel $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{R}_5$, on peut citer l'octène-1, le dodécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1, et les mélanges d' α -oléfines ayant de 22 à 28 atomes de carbone.

20

Parmi les alkylvinyléthers conduisant au motif de formule (Ib) dans lequel $\text{R}_2 = -\text{O}-\text{R}_6$, on peut citer l'éthylvinyléther, le n-butylvinyléther, l'isobutylvinyléther, le décylvinyléther, le dodécylvinyléther, le cétylvinyléther et l'octadécylvinyléther.

25

Parmi les esters allyliques ou méthallyliques conduisant au motif de formule (Ib) dans lequel $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_7$, on peut citer les acétates, les propionates, les diméthylpropionates, les butyrates, les hexanoates, les octanoates, les décanoates, les laurates, les diméthyl-2, 2 pentanoates, les stéarates et les eicosanoates d'allyle et de méthallyle.

30

Les copolymères de formule (I) peuvent également être réticulés à l'aide de certains types de réticulants qui ont pour but d'augmenter sensiblement leur poids moléculaire.

35

Cette réticulation est effectuée lors de la copolymérisation et les réticulants peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique. Parmi ceux-ci, on peut citer en particulier le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

40

Parmi les différents copolymères de formule (I) utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate

- de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.
- 15 Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.
- 20 De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.
- 25 Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2262303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.
- 30 Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, différents de la cire de polyoléfine définie en a), comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈
- 35 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide
- 40 méthacrylique, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une phase grasse liquide volatile, éventuellement en mélange avec une phase grasse liquide non volatile.

5 Par "phase grasse volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau en moins d'une heure. Cette phase volatile comporte notamment des huiles ayant une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

10 La phase grasse liquide dans laquelle est dispersé le polymère, peut être constituée de toute huile physiologiquement acceptable et en particulier cosmétiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

15 La phase grasse liquide totale de la composition peut représenter de 5 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition et de préférence de 20 à 85 % en poids. La partie non volatile peut représenter de 0 à 80 % (notamment de 0,1 à 80 %) du poids total de la composition et mieux de 1 à 50%.

20 Comme phase grasse liquide utilisable dans l'invention, on peut ainsi citer les esters d'acide gras, les acides gras supérieurs, les alcools gras supérieurs, les polydiméthylsiloxane (PDMS), éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones, ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que
25 des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, les silicones fluorées, les huiles perfluorées.

30 Avantageusement, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles à température ambiante. Après évaporation de ces huiles, on obtient un dépôt filmogène souple, non collant. Ces huiles volatiles facilitent, en outre, l'application de la composition sur les fibres kératiniques comme les cils.

35 Ces huiles volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy en bout de chaîne siliconée ou pendante.

40 Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthyl-

cyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane.

- 5 Comme huile hydrocarbonée volatile, on peut citer les isoparaffines en C₈-C₁₆ telles que les 'ISOPARS', les PERMETYLS et notamment l'isododécane.

Ces huiles volatiles peuvent être présentes dans la composition en une teneur allant de 5 à 94,9 % du poids total de la composition, et mieux de 20 à 85 %.

- 10 Le deuxième polymère filmogène peut être présent en une teneur en matière sèche allant de 5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 10 % à 45 % en poids, et mieux de 15 % à 35 % en poids.

- 15 Avantageusement, le premier polymère semi-cristallin et le deuxième polymère filmogène peuvent être présents dans la composition selon un rapport pondéral deuxième polymère filmogène / premier polymère semi-cristallin allant de 90/10 à 10/90, de préférence de 70/30 à 30/70, et mieux de 60/40 à 40/60.

- 20 La composition peut également comprendre au moins une matière colorante comme les composés pulvérulents et/ou les colorants liposolubles, par exemple à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition. Les composés pulvérulents peuvent être choisis parmi les pigments et/ou les nacrés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques. Avantageusement, les composés pulvérulents représentent de 0,1 à 25 % du poids total de la composition et mieux de 1
25 à 20 %.

- 30 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

- 35 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de
40 bismuth.

La composition peut également comprendre des charges qui peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les

compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS de MAPRECOS), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition peut contenir, en outre, tout additif usuellement utilisés dans de telles compositions tels que les épaississants, les conservateurs, les parfums, les filtres solaires, les agents antiradicaux-libres, les cires, les huiles, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les plastifiants, les sequestrants, les céramides, les agents alcalinisants ou acidifiants, les émoullients.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Test de mesure de la résistance à l'eau d'un film :

On étale une couche de composition de 300 μ m d'épaisseur (avant séchage) d'une surface de 9 cm X 9 cm sur une plaque de verre d'une surface de 10 cm X 10 cm, on laisse sécher pendant 24 heures à 30 °C et 50 % d'humidité relative. Après séchage, on place la plaque dans un cristalliseur d'un diamètre de 19 cm et d'une contenance de 2 litres rempli d'un litre d'eau posé sur un agitateur magnétique chauffant vendu sous la dénomination RCT basic par la société IKA labor technik.

Puis on place sur le film un barreau aimanté cylindrique lisse en PTFE (longueur 6 cm ; diamètre 1 cm). On règle la vitesse d'agitation en position 5. La température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à la température de 20 °C ou de 40 °C. Au temps $t_0 = 0$, on débute l'agitation. On mesure le temps t (exprimé en minutes) au bout duquel le film commence à se détacher ou se décoller de la plaque ou lorsque l'on observe un trou de la taille du barreau magnétique d'agitation,

c'est-à-dire lorsque le trou a un diamètre de 6 cm. Le test est arrêté si au bout de 2 heures le film reste intact. La résistance à l'eau du film correspond au temps t mesuré exprimé en minute.

5

Test de reprise en eau d'un film :

- On étale une couche de composition de 300 μm d'épaisseur (avant séchage) déposée sur une plaque puis séchée pendant 24 heures à 30 °C et à 50 % d'humidité relative ; des morceaux d'environ 1 cm^2 découpés dans le film sec sont pesés (mesure de la masse M_1) puis immergés dans l'eau, à 20 °C ou à 40 °C, pendant 10 minutes ; après immersion, le morceau de film est essuyé pour éliminer l'excédent d'eau en surface puis pesé (mesure de la masse M_2). La différence $M_2 - M_1$ correspond à la quantité d'eau absorbée par le film.
- La reprise en eau du film est égale à $[(M_2 - M_1) / M_1] \times 100$ et est exprimée en pourcentage de poids d'eau par rapport au poids du film.

Exemples de fabrication de polymères semi-cristallins

20

Exemple 1 : Polymère acide de point de fusion de 40°C

- Dans un réacteur d'1/ muni d'une agitation centrale avec ancre, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 120g de Parléam que l'on chauffe de la température ambiante à 80°C en 45 min. A 80°C, on introduit en 2h le mélange C_1 suivant :
- 40g de cyclohexane + 4g de Triganox 141 [2,5 bis (2-éthyl hexanoyl peroxy) - 2,5 - diméthyl hexane].
- 30 min après le début de la coulée du mélange C_1 , on introduit en 1h30 le mélange C_2 constitué de :
- 190g d'acrylate de stéaryle + 10g d'acide acrylique + 400 g de cyclohexane.
- A la fin des deux coulées, on laisse agir 3h supplémentaires à 80°C puis on distille à pression atmosphérique la totalité du cyclohexane présent dans le milieu réactionnel.
- On obtient alors le polymère à 60 % en poids en matière active dans le Parléam. Sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 35 000 exprimée en équivalent polystyrène et sa température de fusion T_f est de 40°C \pm 1°C, mesurée par D.S.C.

Exemple 2 : Polymère basique de point de fusion de 38°C

On applique le même mode opératoire que dans l'exemple 1, sauf que l'on utilise de la N-Vinyl Pyrrolidone en lieu et place de l'acide acrylique.

- 5 Le polymère obtenu est à 60% en poids en matière active dans le Parléam, sa masse moléculaire moyenne en poids M_w est de 38 000 et sa T_f de 38°C.

Exemples 3 et 4 :

10

On a testé les polymères semi-cristallins des exemples 1 et 2 dans la composition suivante :

- | | | |
|----|--|-----------|
| 15 | - Polyuréthane en dispersion aqueuse vendu sous la dénomination AVALURE UR 425 par la société GOODRICH à 49 % en poids de matières actives | 14 g MA |
| | - Polymère semi-cristallin | 10 g MA |
| | - Hydroxyéthylcellulose | 1,9 g |
| | - Oxyde de fer noir | 5 g |
| 20 | - Propylène glycol | 5 g |
| | - Conservateurs | qs |
| | - Eau | qsp 100 g |

- 25 Pour chaque composition, on a mesuré la résistance (notée RES) à l'eau froide (20 °C) et à l'eau chaude (40 °C), et la reprise en eau (notée REP) du film à 20 °C et à 40 °C, conformément aux protocoles décrits précédemment.

On a obtenu les résultats suivants :

Exemple	3	4
Polymère semi-cristallin	exemple 1	exemple 2
RES 20 °C (en minute)	40	100
RES 40 °C (en minute)	3	15
REP 20 °C (en %)	30,8	20,4
REP 40 °C (en %)	54,5	32,5

30

On constate que pour chaque composition le film de maquillage est bien moins résistant en présence d'eau à 40 °C (eau chaude) qu'en présence d'eau à tempé-

rature ambiante (eau froide). De plus, le film reprend plus d'eau à la température de 40 °C qu'à 20 °C. Le maquillage est donc résistant à l'eau froide et se démaquille facilement à l'eau chaude.

- 5 Chaque composition a également été appliquée sur les cils : le maquillage obtenu se démaquille facilement à l'eau chaude (40 °C) sous forme de gaine.

Exemple 5 :

- 10 On a préparé un mascara ayant la composition suivante :

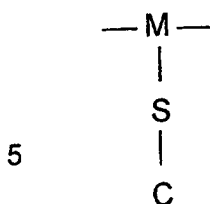
	- Polyuréthane en dispersion aqueuse vendu sous la dénomination AVALURE UR 425 par la société GOODRICH à 49 % en poids de matières actives	18 g MA
15	- Polymère semi-cristallin de l'exemple 2	15 g MA
	- Hydroxyéthylcellulose	1.9 g
	- Oxyde de fer noir	5 g
	- Propylène glycol	5 g
	- Conservateurs	qs
20	- Eau	qsp 100 g

cette composition forme un film ayant une résistance (notée RES) à l'eau froide (20 °C) égale à 80 minutes et une résistance à l'eau chaude (40 °C) égale à 12 minutes, mesurées conformément au protocole décrit précédemment.

- 25 On constate que le film de maquillage obtenu est bien moins résistant en présence d'eau à 40 °C (eau chaude) qu'en présence d'eau à température ambiante (eau froide). Le maquillage est donc résistant à l'eau froide et plus facilement démaquillable à l'eau chaude.
- 30 Chaque composition a également été appliquée sur les cils : le maquillage obtenu se démaquille facilement à l'eau chaude (40 °C) sous forme de gaine.

REVENDECATIONS

1. Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère semi-cristallin a un point de fusion allant de 30 °C à 80 °C, de préférence allant de 30 °C à 60 °C.
10
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin présente une masse moléculaire moyenne en nombre supérieur ou égale à 1 000.
15
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin a une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 4 000 à 500 000 et mieux de 4 000 à 150 000.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère semi-cristallin comporte i) un squelette polymérique et ii) au moins une chaîne latérale cristallisable et/ou une séquence organique cristallisable faisant partie du squelette dudit polymère semi-cristallin.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi :
 - les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée,
 - les polycondensats polyesters aliphatiques ou aromatiques et les copolyesters aliphatiques/aromatiques,
 - 30 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable,
 - leurs mélanges.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s).
35
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s) de formule X :
40



- avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable et leurs mélanges, avec « S-C » représentant une chaîne alkyle à au moins 11 atomes de carbone, éventuellement fluorée ou perfluorée.
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les polymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, l'anhydride maléique et leurs mélanges.
10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à séquence cristallisable choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère semi-cristallin est choisi parmi les homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en par le fait que les polymères semi-cristallins sont des copolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl (méth)acrylamide avec un groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec un monomère de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate, et leurs mélanges.
13. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère semi-cristallin est présent en une teneur allant de 0,1 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux allant de 0,5 à 25 % en poids, et encore mieux allant de 1 % à 20 % en poids.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.
- 5
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polymères cellulosiques.
- 10
16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène se présente sous la forme de particules solides en dispersion aqueuse.
- 15
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est un polyuréthane sous forme de particules en dispersion aqueuse.
- 20
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est solubilisé dans une phase grasse liquide.
- 25
19. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est constituée d'huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.
- 30
20. Composition selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisée par le fait que la phase grasse contient au moins une huile volatile à température ambiante.
- 35
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est présent en une teneur allant de 5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 40
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est présent en une teneur allant de 10 % à 45 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 15 % à 35 % en poids.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère semi-cristallin et le deuxième polymère filmogène sont présents dans la composition selon un rapport pondéral deuxième polymère filmogène / premier polymère semi-cristallin allant de 90/10 à 10/90, de préférence de 70/30 à 30/70, et mieux de 60/40 à 40/60.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, au moins un additif choisi dans le groupe formé par les épaississants, les matières colorantes, les conservateurs, les parfums, les filtres solaires, les agents antiradicaux-libres, les cires, les huiles, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les plastifiants, les sequestrants, les céramides, les agents alcalinisants ou acidifiants, les émoullients.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme de mascara, d'eye-liner, de produit pour les lèvres, de fard à joues ou à paupières, de fond de teint, de produit de maquillage du corps, de produit anti-cernes, de produit pour les ongles, de composition de protection solaire, de coloration de la peau, de produit de soin de la peau.
26. Mascara comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante.
27. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.
28. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 26 pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.
29. Utilisation d'un premier polymère semi-cristallin ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C, et au moins un deuxième polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante, dans une composition cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques, pour obtenir un film déposé sur les matières kératiniques résistant à l'eau froide et/ou démaquillable à l'eau chaude.
30. Procédé cosmétique de démaquillage des matières kératiniques maquillées avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, comprenant au moins une étape de rinçage avec de l'eau chaude portée à une température allant de 35 °C à 50 °C desdites matières kératiniques maquillées.
31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que l'eau chaude ne contient pas d'agent détergent.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 010 418 A (OREAL) 21 juin 2000 (2000-06-21) * revendications 1,21-24; exemples 1-6 *	1,26-31	A61K7/032
A	EP 0 367 015 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 9 mai 1990 (1990-05-09) * colonne 15, ligne 32 - ligne 35; revendication 1 *	1,30	
A	US 5 985 258 A (ALWATTARI ALI ABDELAZIZ ET AL) 16 novembre 1999 (1999-11-16) * revendication 1; exemples 1-3 *	1,30	
D,A	US 5 874 072 A (ALWATTARI ALI ABDELAZIZ ET AL) 23 février 1999 (1999-02-23) * revendication 1; exemples 1-3 *	1	
A	WO 96 36308 A (MCDERMOTT PADRAIG HUGH ;PROCTER & GAMBLE (US)) 21 novembre 1996 (1996-11-21) * revendication 1 *	1	
A	WO 92 07913 A (EASTMAN KODAK CO) 14 mai 1992 (1992-05-14) * revendication 1 *	1	
D,A	US 5 156 911 A (STEWART RAY F) 20 octobre 1992 (1992-10-20) * revendication 1 *	1	
A	EP 0 847 753 A (OREAL) 17 juin 1998 (1998-06-17) * revendications 1,9; exemples 2,3 *	1	
D,A	US 4 423 031 A (MURUI YUKIO ET AL) 27 décembre 1983 (1983-12-27) * revendication 1 *	1	
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 avril 2002		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

PRÉLIMINAIRE PARTIEL

**N° d'enregistrement
national**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

FA 605171
FR 0106042

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 95 15741 A (OREAL ;PIOT BERTRAND (FR); SIRUGUE SYLVIE (FR); PATRAUD JEANNE (FR) 15 juin 1995 (1995-06-15) * revendication 1 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 11, 3 janvier 2001 (2001-01-03) & JP 2000 219618 A (SHISEIDO CO LTD), 8 août 2000 (2000-08-08) * abrégé *	1	
E	EP 1 163 896 A (OREAL) 19 décembre 2001 (2001-12-19) * revendications 1,3,43-47; exemples 8-10 *	1,26-31	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 avril 2002		Voyiazoglou, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 605171
FR 0106042

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche ou ont fait l'objet d'une recherche incomplète, à savoir:

Revendications ayant fait
l'objet de recherches complètes:
11-25

Revendications ayant fait
l'objet de recherches incomplètes:
1-10, 26-31

Raison:

Les revendications 1-10, 26-31 présentes ont trait à une composition défini au moyen du paramètre suivant: P1: point de fusion
L'utilisation de ce paramètre est considérée, dans le présent contexte, comme menant un manque de clarté au sens de l'Article L.612-6 CPI. Il est impossible de comparer le paramètre que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible.

En outre le terme "polymère semi-cristallin" et le terme "polymère filmogène apte à former un film hydrophobe à température ambiante" contiennent tant d'options possibles que le manque de clarté est tel qu'une recherche significative de l'objet des revendications devient impossible.

Par conséquent, la recherche s'est fondée sur les exemples 1-5

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106042 FA 605171**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-04-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1010418	A	21-06-2000	FR	2788687 A1	28-07-2000
			BR	9907332 A	06-02-2001
			CN	1257699 A	28-06-2000
			EP	1010418 A1	21-06-2000
			JP	2000178137 A	27-06-2000
EP 0367015	A	09-05-1990	JP	1862753 C	08-08-1994
			JP	2121907 A	09-05-1990
			JP	5073723 B	15-10-1993
			CA	2001529 C	25-10-1994
			CA	2001529 A1	30-04-1990
			DE	68907553 D1	19-08-1993
			DE	68907553 T2	17-02-1994
			EP	0367015 A2	09-05-1990
			KR	9208698 B1	08-10-1992
			US	5155199 A	13-10-1992
US 5985258	A	16-11-1999	US	5874072 A	23-02-1999
US 5874072	A	23-02-1999	US	5985258 A	16-11-1999
			AT	204155 T	15-09-2001
			AU	714229 B2	23-12-1999
			AU	5374396 A	18-11-1996
			CA	2218991 A1	31-10-1996
			CN	1183035 A	27-05-1998
			CZ	9703391 A3	18-03-1998
			DE	69614519 D1	20-09-2001
			EP	0824339 A1	25-02-1998
			ES	2159023 T3	16-09-2001
			JP	11504324 T	20-04-1999
			WO	9633690 A1	31-10-1996
WO 9636308	A	21-11-1996	CA	2221410 A1	21-11-1996
			EP	0827388 A1	11-03-1998
			JP	11505543 T	21-05-1999
			WO	9636308 A1	21-11-1996
			US	6248336 B1	19-06-2001
WO 9207913	A	14-05-1992	AT	117009 T	15-01-1995
			CA	2093210 C	04-02-1997
			DE	69106724 D1	23-02-1995
			DE	69106724 T2	11-05-1995
			DK	555361 T3	06-03-1995
			EP	0555361 A1	18-08-1993
			ES	2066491 T3	01-03-1995
			JP	6502441 T	17-03-1994

EPO FORM P0485

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106042 FA 605171**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date d'03-04-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9207913 A		WO 9207913 A1	14-05-1992
US 5156911 A	20-10-1992	AT 142557 T	15-09-1996
		AU 5549590 A	29-11-1990
		CA 2015753 A1	11-11-1990
		DE 69028528 D1	17-10-1996
		DE 69028528 T2	24-04-1997
		EP 0471767 A1	26-02-1992
		HK 1007989 A1	30-04-1999
		JP 2000144086 A	26-05-2000
		JP 11246395 A	14-09-1999
		JP 4507425 T	24-12-1992
		JP 3204455 B2	04-09-2001
		KR 160991 B1	15-01-1999
		NO 914384 A	08-01-1992
		NZ 233532 A	26-11-1991
		WO 9013420 A1	15-11-1990
		US 5387450 A	07-02-1995
		ZA 9003620 A	27-02-1991
EP 0847753 A	17-06-1998	FR 2756731 A1	12-06-1998
		AT 201326 T	15-06-2001
		BR 9706083 A	27-04-1999
		CA 2222359 A1	11-06-1998
		DE 69704925 D1	28-06-2001
		DE 69704925 T2	06-09-2001
		EP 0847753 A2	17-06-1998
		ES 2159096 T3	16-09-2001
		JP 3184140 B2	09-07-2001
		JP 10175845 A	30-06-1998
US 4423031 A	27-12-1983	AUCUN	
WO 9515741 A	15-06-1995	FR 2713481 A1	16-06-1995
		AT 194280 T	15-07-2000
		BR 9406558 A	06-02-1996
		CA 2155425 A1	15-06-1995
		CN 1117709 A	28-02-1996
		DE 69425127 D1	10-08-2000
		DE 69425127 T2	22-03-2001
		EP 0662312 A1	12-07-1995
		ES 2147224 T3	01-09-2000
		WO 9515741 A1	15-06-1995
		HU 73044 A2	28-06-1996
		JP 2883206 B2	19-04-1999
		JP 8506598 T	16-07-1996

EPO FORM P0465

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0106042 FA 605171**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 03-04-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9515741 A		PL 310127 A1	27-11-1995
		RU 2142781 C1	20-12-1999
		US 5866149 A	02-02-1999
JP 2000219618 A	08-08-2000	AUCUN	
EP 1163896 A	19-12-2001	FR 2810237 A1	21-12-2001
		EP 1163896 A1	19-12-2001
		JP 2002029922 A	29-01-2002

EPO FORM P0485